



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.01.1972 (P. 152877)

Pierwszeństwo: 14.01.1971 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 16.08.1976

MKP A01n 9/14

Int. Cl.² A01N 9/14

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Agripat S. A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy zwłaszcza do zwalczania chwastów i traw w uprawach ryżu, który jako substancję czynną zawiera podstawiony azadwucykloalkan o ogólnym wzorze I, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 2—3 atomach węgla podstawiony chlorem lub ewentualnie rozgałęziony rodnik alkenylowy o 3—4 atomach węgla, R₁ i R₂, każde, oznacza atom wodoru, albo jeden z tych symboli oznacza rodnik metylowy a drugi oznacza atom wodoru, zaś n oznacza wartość liczbową 1 lub 2, razem z nośnikiem i/lub rozcieńczalnikiem jak i ewentualnie innymi znanymi substancjami chwastobójczymi i biologicznie czynnymi.

Szczególnie cenny jest środek według wynalazku, który jako substancję czynną zawiera jedną z substancji czynnych, takich jak 1-/allilotiokarbonylo/-trans-dekahydrochinolina, 1-3/-n-chloropropylotiokarbonylo/-cis-dekahydrochinolina, 1-3/-n-chloropropylotiokarbonylo/-trans-dekahydrochinolina, albo 1-/allilotiokarbonylo/-cis-dekahydrochinolina.

Substancję czynną środka według wynalazku stanowiącą nowe związki o ogólnym wzorze 1, w którym R, R₁, R₂ i n mają wyżej podane znaczenie, można wytworzyć przez poddanie reakcji azadwucykloalkanu o ogólnym wzorze 2, w którym R₁, R₂ i n mają wyżej podane znaczenie albo z halogenkiem kwasu tiowęglowego o wzorze 3, w którym symbol Hal oznacza chlor lub brom, a R ma wyżej podane znaczenie, lub ze związkami

2

zdolnymi do wytwarzania halogenku kwasu tiowęglowego, jak fosgen i sól metalu alkalicznego merkaptanu o wzorze 4, w którym R ma wyżej podane znaczenie, albo na drodze kondensacji z tlenosiarczkiem węgla i chlorowanym środkiem alkilującym lub alkenylującym o wzorze 5, w którym X oznacza chlorowec, grupę alkoksylsulfonyloksylową lub arylosulfonyloksylową, a R ma wyżej podane znaczenie, w obecności środka wiążącego kwas.

Reakcję prowadzi się korzystnie w środowisku obojętnego wobec reagentów rozpuszczalnika i/lub rozcieńczalnika, którego wybór uzależniony jest w znacznym stopniu od stosowanego środka do wiązania wydzielającego się w tej reakcji kwasu. Jeśli w reakcji tej stosuje się organiczne zasady, jak trzeciorzędowe aminy, wówczas odpowiednim środowiskiem reakcji jest organiczny rozpuszczalnik, natomiast jeśli do neutralizowania kwasu stosuje się nieorganiczne zasady, wówczas odpowiednim środowiskiem reakcji jest woda i wodne roztwory organicznych rozpuszczalników mieszających się z wodą.

Jako organiczne środki wiążące kwas można stosować aminy trzeciorzędowe, jak pirydyna i zasady pirydynowe, trójetyloamina i tym podobne, jak również można stosować jako środek wiążący kwas azadwucykloalkan o wzorze 2 przez wprowadzanie go w nadmiarze. Spośród nieorganicznych zasad wymieniana się wodorotlenki i węglany me-

tali alkalicznych i metali ziem alkalicznych jak zwłaszcza wodorotlenek sodu, węglan sodu, węglan potasu, jak i wodorotlenki i węglany litu, baru, strontu, magnezu oraz czwartorzędowe związki amoniowe, które to związki reagują jako zasady, w obecności wody jak na przykład wodorotlenek czterometyloamoniowy.

Jako rozpuszczalniki można stosować alifatyczne i aromatyczne węglowodory i chlorowcowęglowodory, jak benzen, toluen, ksylen, eter naftowy, chlorobenzen, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, eter i rozpuszczalniki typu etera, jak dwualkiloeter, czterowodorofuran, natomiast spośród rozpuszczalników mieszających się z wodą należy wymienić alkanole, ketony itp.

Jeśli związek o wzorze 1 wytwarza się na drodze poddania reakcji azadwucykloalkanu o wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i n mają wyżej podane znaczenie, z fosgenem i solą metalu alkalicznego merkaptanu o wzorze 4, w którym R ma wyżej podane znaczenie, wówczas otrzymany jako związek pośredni halogenek kwasu azadwucykloalkano-2-karboksylowego można bez uprzedniego wyodrebnienia poddać reakcji z solą wyżej wymienionego merkaptanu.

Według wymienionego wyżej innego wariantu wytwarzania nowych podstawionych azadwucykloalkanów o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, związki te otrzymuje się drogą kondensacji azadwucykloalkanu o wzorze 2, z tlenosiarczkiem węgla w obecności środka wiążącego kwas wydzielający się w tej reakcji kwas następnie alkilowanie wytworzonego związku zawierającym chlor środkiem alkilującym lub alkenylującym. W reakcji tej jako środki wiążące kwas stosuje się środki wyżej wymienione, jak zwłaszcza wodorotlenki metali alkalicznych. Jako zawierające chlor środki alkilujące stosuje się zwłaszcza halogenki chloroalkili.

Reakcję z podstawionym azadwucykloalkanem o wzorze 2 prowadzi się w temperaturze od -20 do $+100^\circ\text{C}$ korzystnie w temperaturze od 0° do $+30^\circ\text{C}$. Niektóre spośród azadwucykloalkanów o wzorze 2 są związkami nowymi, które można wytworzyć przez uwodornienie odpowiednich dostępnych pochodnych w znany sposób, na przykład w temperaturze $100-180^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem $100-200$ ata w postaci emulsji, w obecności katalizatorów ze szlachetnych metali jak na przykład zawierających ruten i węgiel.

Związki wyjściowe określone ogólnym wzorem 2 występują w postaci 2 izomerów, a mianowicie w konfiguracji cis i trans. W przypadku wytwarzania 2-azadwucyklo[4,4,0]-dekanu (dekahydrochinoliny) ze związku o wzorze 2 w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru, dekahydrochinolinę otrzymuje się w postaci izomerów cis i trans dających się łatwo wyodrębnić w postaci 2 szeregów związków o wzorze 1 o konfiguracji cis lub trans.

Substancja czynna środka według wynalazku charakteryzuje się wybitnymi własnościami chwastobójczymi i może być stosowana do zwalczania chwastów jak i traw w wodnych i suchych uprawach ryżu. Związki te są odpowiednie do niszczenia tak opornych chwastów, jak występujące w

wodnych uprawach ryżu *Echinochloa* sp., *Elaeochloa* sp., *Monochoria*, *Sagittaria*, *Panicum* sp., *Cyperaceae*, *Rotala*, *Lindera*, *Yandellia*, *Paspalum* sp., i inne a w suchych uprawach ryżu również *Echinochloa* sp., *Digitaria* sp., *Brachiaria* sp., *Sida* sp., *Cyperaceae*, *Acanthospermum* sp., i inne.

Środek według wynalazku jest szczególnie odpowiedni do niszczenia chwastów w wodnych uprawach ryżu ponieważ ich działanie niszczące przebiega stopniowo i nie powoduje znacznego naruszenia równowagi biologicznej jak i bilansu tlenowego a poza tym chwastobójcze działanie charakteryzuje się bardzo szerokim zakresem i obejmuje najrozmaitsze chwasty wodne, jak na przykład rośliny wynurzające się z wody, rośliny wodne bez pływających liści, rośliny podwodne, algi i inne.

Działania chwastobójcze wykazują zarówno azadwucykloalkany o konfiguracji cis jak i o konfiguracji trans, jak i mieszaniny obu tych form.

Szeroki zakres aktywności substancji czynnej środka według wynalazku umożliwia stosowanie tego środka do zwalczania chwastów i nie pożądanych roślin trawiastych w obszarze otaczającym uprawę ryżu, jak na przykład w rowach, łożyskach kanałów, groblach itp. Związki te niszczą w uprawach ryżu nie tylko wyżej wymienione niepożądane trawy ale również i inne chwasty trawiaste i szerokoliste. Środek według wynalazku można stosować przy przygotowywaniu poletek ryżowych a po wejściu uprawianych roślin, do niszczenia wyrosłych chwastów.

Związek według wynalazku stosowany w ogólnie używanych ilościach zarówno w uprawach wodnych jak i suchych ryżu nie powoduje żadnych uszkodzeń ryżu, natomiast użyty w bardzo dużych ilościach wywołuje uszkodzenia odwracalne w bardzo dużym stopniu. Związek według wynalazku stosuje się w różnych ilościach zależnie od okresu rozwoju roślin, zazwyczaj w ilości $0,5-6,0$ a korzystnie $4,0$ kg na hektar, przy dawkowaniu przed wejściem roślin. Związek ten stosowany w ilości $10-30$ kg na hektar powoduje całkowite zniszczenie wszystkich chwastów również i na leżących odlegiem polach, które sąsiadują z uprawą.

Substancja czynna środka według wynalazku może być również stosowana jako regulator wzrostu roślin, na przykład jako substancja aktywna środka do defoliacji roślin, opóźnienia kwitnienia itp. Substancje te wywierają wpływ na wzrost roślin i ich zdolność kiełkowania, tworzenia się kwiatów, powstawanie owoców i ukształtowanie tkanki rozdzielającej, przy czym w znacznym stopniu zmniejszają zdolność powstawania niepożądanych odrostów (pędów bocznych) u najrozmaitszych gatunków roślin. Substancje te powodują również przyspieszenie wydzielania hormonów, na przykład wypływ lateksu u *Hevea brasiliensis*.

Jak wykazały przeprowadzone badania substancja czynna wpływa korzystnie na ukorzenianie się sadzonek zielnych jak i tworzenie bulw kartofli oraz przystosowaniu w małej ilości na zdolność kiełkowania sadzeniaków, jak na przykład sadzonek kartofli, roślin strączkowych, natomiast w większych stężeniach działa hamująco, przy czym te oba efekty mają duże znaczenie w gospodarce rol-

nej. W hodowlach szeregu roślin ozdobnych jak i roślin uprawnych można za pomocą środka według wynalazku wpływać na okres kwitnienia jak i ilości kwiatów i jeśli na przykład wszystkie krzewy kwitną równocześnie wówczas można uzyskać możliwość zbioru plonu w ciągu stosunkowo krótkiego okresu czasu.

Z przeprowadzonych badań widoczna jest również możliwość przerzedzanie zawiązków kwiatów i owoców u drzew owocowych i jak na przykład w przypadku jabłek, gruszek, śliwek, pomidorów, bananów i ananasów uzyskanie przyspieszenia i polepszenia zabarwienia owocu, natomiast wpływ na tworzenie się tkanki rozdzielającej ułatwia w znacznym stopniu odcinanie owoców i liści, co ma duże znaczenie gospodarcze przy mechanicznym zbiorze plonów, na przykład owoców cytrusowych lub bawełny.

Substancja czynna środka według wynalazku stanowiąca podstawione azadwucykloalkany o ogólnym wzorze 1, jest związkiem nowym nie opisanym dotychczas. W opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 3 344 134 i 3 198 786 przedstawiono chwastobójcze właściwości azadwucyklo-[3,2,2]-nonanów i polimetyleno-iminotiokarbaminianów, jednak związki te wykazujące dobre selektywne działanie chwastobójcze w uprawach ryżu, charakteryzują się znikomą zdolnością niszczenia traw przy czym nie wykazują żadnej aktywności wobec chwastów dwulistnych.

Substancja czynna środka według wynalazku w porównaniu z wymienionymi wyżej substancjami wykazuje zarówno selektywność wobec ryżu jak i znacznie większą aktywność chwastobójczą wobec traw przy znacznie szerszym zakresie działania wobec chwastów dwulistnych. Niektóre spośród związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku stosowane w niskich stężeniach są dobrze tolerowane przez zboża, a zwłaszcza kukurydzę i pszenicę, jak i soję oraz bawełnę przy równocześnie chwastobójczym działaniu na szereg chwastów trawiastych, na które nie działają zupełnie związki wymienione w wyżej podanych opisach patentowych.

Środek według wynalazku wytwarza się w znany sposób przez dokładne zmieszanie i zmielenie związku o ogólnym wzorze 1, razem z odpowiednim nośnikiem, ewentualnie przy dodaniu środków dyspergujących i rozpuszczalników, obojętnych wobec substancji aktywnej.

Środek chwastobójczy można stosować w następujących postaciach użytkowych:

Postać stała: proszek do rozpylania, proszek do rozsiewania, granulaty, granulaty w otoczce, granulaty napawane, granulaty jednorodne.

Koncentrat substancji aktywnej odpowiedniej do wytwarzania zawiesin w wodzie, proszki do spryskiwania, pasty, emulsje.

Postać cieka: roztwory.

W celu wytworzenia środka w postaci stałej, jak na przykład środki do opylania, rozsiewania, granulaty, miesza się substancję czynną ze stałymi nośnikami, przy czym wielkość ziarna nośnika winna wynosić: w proszkach do rozpylania poniżej około 0,1 mm, w proszkach do rozsiewania

około 0,075—0,2 mm a dla granulatów 0,2 mm lub więcej, zaś stężenie substancji aktywnej w stałym środku 0,5—80% wagowych.

Jako nośnik można stosować, na przykład kaolin, talk, glinę Bolus alba, less, krede, kamień wapienny, dolomit, ziemię okrzemkową, wytrącany kwas krzemowy, krzemiany metali ziem alkalicznych, skał, łyszczyk, siarczany wapnia, magnezu, zmielone sztuczne tworzywa, środki nawozowe, jak siarczan amonu, fosforan amonu, azotan amonu, moczniki, zmielone produkty roślinne, jak mąka zbożowa, mączka z kory drzewnej, mączka drzewna, mączka z łupin orzechów, proszek celulozowy, poekstrakcyjne pozostałości roślinne, węgiel aktywny itp., ewentualnie mieszaniny tych substancji.

Do uzyskanych mieszanin, można dodawać substancje stabilizujące i/lub związki niejonowe, anionowo- lub kationowo aktywne, wpływające na zwiększenie przyczepności związku aktywnego do roślin lub poszczególnych części roślin i/lub ułatwiające zraszalność, jak środki powierzchniowo-czynne, jak i środki dyspergujące.

Jako środki stabilizujące odpowiednie są na przykład mieszaniny olejny z wapnem, pochodne celulozy, jak metyloceluloza, eter hydroksyetyloglikolowy jedno- i dwualkilofenoli 01—15 resztach tlenu etylenu, zawierający 8—9 atomów węgla w reszcie alkilowej, kwasy sulfonowe ligniny, ich sole metali alkalicznych i sole metali ziem alkalicznych, etery glikolu polietylenowego eter polietylenoglikolu alkoholu tłuszczowego o 5—20 resztach tlenu etylenu na 1 mol cząsteczki i 6—18 atomach węgla w reszcie alkoholu tłuszczowego, produkty kondensacji tlenu etylenu, tlenu propylenu, poliwinylpiperolidonu, alkoholu poliwinylowego, produkty kondensacji mocznika i formaldehydu, jak i lateksu.

Jako koncentraty substancji aktywnej, odpowiednie do wytwarzania zawiesin, to jest jako proszki do spryskiwania, pasty i emulsje, stosuje się taką postać tych środków, którą można rozcieńczyć wodą do odpowiedniego stężenia. Koncentraty te składają się z substancji aktywnej, nośnika i ewentualnie zawierają substancje stabilizujące związek aktywny, substancje powierzchniowo-czynne, środki zapobiegające spienianiu się, jak i ewentualnie rozpuszczalniki. Koncentraty te zawierają zazwyczaj 5—80% wagowych substancji aktywnej.

Proszki do spryskiwania i pasty wytwarza się przez zmieszanie i zmielenie substancji aktywnej razem ze środkiem dyspergującym i zdolnym do utworzenia proszków nośników. Mieszaniny te mieły się w odpowiednich urządzeniach do uzyskania homogenatów. Jako nośniki można stosować wyżej wymienione, z tym, że często korzystnie w postaci ich mieszaniny.

Jako środki dyspergujące odpowiednie są produkty kondensacji sulfonowanego naftalenu i sulfonowanych pochodnych naftalenu, z formaldehydem, produkty kondensacji naftalenu względnie sulfonaftalenu, z fenolem i formaldehydem jak i sole metali alkalicznych, sole amonowe, sole metali ziem alkalicznych kwasów dwubutylo naftalenosulfonowych, alkiloarylosulfoniany, siarczany

alkoholi tłuszczowych, jak sole sulfonowanego heksadekanolu, heptadekanolu, octadekanolu i sole sulfonowany eterów glikolowych alkoholów tłuszczowych, sól sodowa oleilotionianu, sól sodowa oleilotylotauridu, dwutrzeciorzędowe acetylenoglikole, chlorek dwualkilodwuamoniowy i kwaśne sole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych kwasów tłuszczowych.

Jako środki zapobiegające spienianiu się można stosować, na przykład silikony. Substancję aktywną miesza się i miele z wyżej wymienionymi składnikami i przesiewa aż do uzyskania proszku do spryskiwania o wielkości ziarna 0,02—0,04 mm, a w przypadku past o wielkości ziarna nie większej od 0,03 mm.

W przypadku wytwarzania koncentratów emulsji i past stosuje się wyżej wymienione środki dyspergujące, organiczne rozpuszczalniki oraz wodę. Jako rozpuszczalniki stosuje się, na przykład alkohole, benzen, ksyleny, toluen, dwumetylosulfotlenek i frakcje oleji mineralnych o temperaturze wrzenia 120—135°C. Rozpuszczalnik winien być obojętny wobec substancji aktywnej oraz pobawiony toksycznego działania wobec roślin.

Środek według wynalazku można również stosować w postaci roztworu zawierającego jedną lub kilka substancji aktywnych o ogólnym wzorze 1. Jako rozpuszczalniki stosuje się w tym przypadku odpowiednie rozpuszczalniki organiczne ich mieszaniny lub wodę. Spośród organicznych rozpuszczalników odpowiednie są alifatyczne lub aromatyczne węglowodory i ich chlorowane pochodne, alkilonaftole, oleje mineralne ewentualnie ich mieszaniny. Roztwory te zazwyczaj zawierają 1—20% substancji aktywnej.

Środek według wynalazku może również zawierać inne substancje szkodnikobójcze lub ich mieszaniny jak na przykład substancje owadobójcze, grzybobójcze, bakterio-bójcze, hamujące rozwój grzybów, bakterii lub nicieni.

Środek według wynalazku może zawierać również i nawozy dla roślin, pierwiastki śladowe itp.

Różne formy użytkowe środka według wynalazku można wytwarzać według niżej podanych sposobów, w których części oznaczają części wagowe.

Granulat. W celu wytworzenia 5% granulatu stosuje się składniki jak:

- | | | | |
|------|--------|---------------------------------------|------------------------------|
| 5 | części | związku | aktywnego o wzorze ogólnym 1 |
| 0,25 | „ | epichlorohydryny | |
| 0,25 | „ | eteru acetylopiliglikolowego | |
| 0,30 | „ | eteru polietylenoglikolowego | |
| 91 | „ | kaolinu o wielkości ziarna 0,3—0,8 mm | |

Związek aktywny miesza się z epichlorohydryną, po czym rozpuszcza w 6 częściach acetonu i dodaje eter polietylenoglikolu i eter cetylopiliglikolowy. Otrzymanym roztworem spryskuje się kaolin, po czym z wilgotnego kaolinu odparowuje się rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. W podobny sposób można wytworzyć granulaty zawierające 1-(etylotiokarbonylo)-2-metylodekahydrochinolinę lub 1-(etylotiokarbonylo)-oktahydroindol.

Proszek do spryskiwania. Do wytwarzania proszku a) 70%, b) 25% i c) 10% stosuje się niżej wymienione składniki:

- | | | | |
|------|-----|---------------------------------------|-------------------------------------|
| a) | 70 | części | substancji aktywnej o wzorze 1 |
| 5 | „ | soli sodowej kwasu dwubutylonafte- | |
| | | nosulfonowego | |
| 3 | „ | kondensatu kwasu naftalenosulfonowe- | |
| 5 | | go, kwasu fenolosulfonowego z formal- | |
| | | dehydem jak 3 : 2 : 1 | |
| 10 | „ | kaolinu | |
| 12 | „ | kredey | |
| b) | 25 | części | substancji aktywnej o wzorze 1 |
| 5 | „ | soli sodowej oleilotylotauridu | |
| 2,5 | „ | kondensatu sulfonaftalenu z formal- | |
| | | dehydem | |
| 0,5 | „ | karboksymetylocelulozy | |
| 15 | 5,0 | „ | obojętnego krzemianu potasowo-gli- |
| | | wego | |
| 62,0 | „ | kaolinu | |
| c) | 10 | części | substancji aktywnej o wzorze 1 |
| 20 | 3 | „ | mieszaniny soli sodowych nasyconych |
| | | sulfonowanych alkoholi tłuszczowych | |
| 5 | „ | kondensatu sulfonaftalenu z formalde- | |
| | | hydem | |
| 82 | „ | kaolinu | |

Substancję aktywną nanosi się na odpowiedni nośnik (kaolin lub kredę), po czym miesza z pozostałymi składnikami i miele. Otrzymuje się proszek do spryskiwania o doskonałej zdolności zraszania, charakteryzujący się dużą łatwością rozpylania. Z proszków tych po rozcieńczeniu wodą można uzyskać zawiesiny o dowolnym stężeniu substancji aktywnej, odpowiednie do zwalczania chwastów i niepożądanych traw w wodnych i suchych uprawach i to zarówno przed jak i po wejściu uprawianych roślin.

Do wytworzenia 45% past stosuje się następujące składniki:

- | | | | |
|----|----|--|--|
| 40 | 45 | części | 1/3-chloropropylotio-karbonylo/-cis-dekahydrochinoliny |
| 5 | „ | glinokrzemianu sodu | |
| 14 | „ | eteru cetylopiliglikolowego z 8 molami | |
| | | tlenku etylenu | |
| 45 | 1 | „ | eteru oleilotiliglikolowego z 5 molami |
| | | tlenku etylenu | |
| 2 | „ | oleju wrzecionowego | |
| 10 | „ | glikolu polietylenowego | |
| 23 | „ | wody | |

Substancję aktywną razem z wymienionymi składnikami miesza się i miele w odpowiednich urządzeniach do uzyskania jednorodnej pasty, z której po rozcieńczeniu wodą można uzyskać zawiesiny o żądanym stężeniu substancji aktywnej, odpowiednie do traktowania wodnych upraw ryżu przed jak i po wejściu ryżu.

W podobny sposób można wytworzyć pasty zawierające na przykład 1-etylotiokarbonylo/-2-metylooktahydrochinolinę lub 1-etylotiokarbonylo/-oktahydrochinolinę.

Koncentrat emulsji. W celu wytworzenia 10% koncentratu emulsyjnego stosuje się następujące składniki:

- 10 części 1-/allilotiokarbonylo/-trans-dekahydrochinoliny
 15 „ kondensatu eteru oleilopoliglikolowego z 8 molami tlenu etylenu
 75 „ izoforonu

Ze składników tych po wymieszaniu otrzymuje się koncentrat, który można rozcieńczać wodą dożądanego stężenia, uzyskując emulsje odpowiednie do traktowania suchych upraw ryżu.

Podobne koncentraty można wytworzyć przy stosowaniu na przykład 1-/allilotiokarbonylo/-2-metylodekahydrochinoliny lub 1-/2-chloroetylotiokarbonylo/-oktahydroindolu jako substancji aktywnej.

Pasty. W celu wytworzenia 45% pasty, stosuje się następujące składniki:

- 45 części 1-/3-chloropropylotiokarbonylo/-cis-dekahydrochinoliny
 5 „ glinokrzemianu sodu
 14 „ eteru cetylopiliglikolowego z 8 molami tlenu etylenu
 1 „ eteru oleilopoliglikolowego z 5 molami tlenu etylenu
 2 „ oleju wrzecionowego
 10 „ glikolu polietylenowego
 23 „ wody

Substancję aktywną miesza się i miele z wymienionymi składnikami w odpowiednich urządzeniach do uzyskania jednorodnej pasty, którą można rozcieńczać wodą dożądanego stężenia substancji aktywnej, uzyskując zawiesiny odpowiednie do traktowania na przykład wodnych upraw ryżu przed lub po wzejściu ryżu.

W podobny sposób można wytworzyć pasty zawierające 1-/etylotiokarbonylo/-2-metylodekahydrochinolinę lub 1-/etylotiokarbonylo/-oktahydroindol, jako substancję aktywną.

W celu wytworzenia 10% koncentratu emulsji stosuje się następujące składniki:

- 10 części 1-/allilotiokarbonylo/-trans-dekahydrochinoliny
 15 „ eteru oleilopoliglikolowego z 8 molami tlenu etylenu
 75 „ izoforonu

Składniki te po starannym wymieszaniu można rozcieńczać wodą dożądanego stężenia substancji aktywnej, uzyskując emulsje odpowiednie do traktowania suchych upraw ryżu przed wzejściem roślin.

W podobny sposób można wytwarzać emulsje zawierające 1-/allilotiokarbonylo/-2-metylodekahydrochinolinę lub 1-/2-chloroetylotiokarbonylo/-oktahydroindol jako substancję aktywną.

Jak wyżej podano, środek według wynalazku może również zawierać inne znane substancje o działaniu chwastobójczym jak na przykład triazyny, jak halogeno-dwuamino-s-triazyny, alkoksy- i alkilotiodwuamino-s-triazyny, triazole i dwuazyny, jak uracyl, alifatyczne kwasy karboksylowe i halogenekarboksylowe, halogenowane kwasy ben-

zoesowe i fenylooctowe, aryloalkylkanokarboksylowe, hydrazydy, amidy, nityle, estry kwasów karboksylowych, -karbaminowych i tiokarbaminowych, mocznik itp.

5 Wynalazek wyjaśniający niżej podane przykłady, w których podano sposób wytwarzania substancji czynnej jak i podano wyniki badań aktywności substancji czynnej.

10 Przykład I. Roztwór 20 g trans-dekahydrochinoliny w 100 ml benzenu podwarstwia się 5,8 g wodorotlenku sodu w 100 ml wody, po czym intensywnie mieszając i chłodząc do temperatury 5–10°C, wkrapla się 20 g estru afilowego kwasu chlorotiomrowkowego. Po zakończeniu reakcji miesza się dalej w ciągu 3 godzin, rozdziela fazy, przemywa fazę benzenową do odczynu obojętnego, po czym suszy i odparowuje benzen pod obniżonym ciśnieniem, a oleistą pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 24 g 1-/allilotiokarbonylo/-trans-dekahydrochinoliny o temperaturze wrzenia 110–116° przy 0,2 Torr. Wydajność reakcji odpowiada 70% wydajności teoretycznej.

25 Przykład II. Roztwór 13,9 g cis-dekahydrochinoliny w 200 ml eteru dwuetylowego, podwarstwia się wodnym roztworem 4 g wodorotlenku sodu i do energicznie mieszanej i chłodzonej mieszaniny do temperatury 0–5°, wprowadza się 9,8 g fosgeny az do uzyskania obojętnego odczynu mieszaniny reakcyjnej, po czym oddziela się fazę eterową i wkrapla ją do zawiesiny 13 g 3-chloropropylomerkaptydu sodowego w absolutnym eterze. Po 24 godzinowym staniu odsadza się wydzielony osad, odparowuje eter, a oleistą pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 19 g 1-/3-n-chloropropylotiokarbonylo/-cis-dekahydrochinoliny o temperaturze wrzenia 140–142° przy 0,01 Torr, co odpowiada 68% wydajności teoretycznej.

45 Przykład III. Do zawiesiny 13,9 g cis-dekahydrochinoliny w 200 ml wody dodaje się 4,0 g wodorotlenku sodu i przy wolnym mieszaniu, w temperaturze 0–5° wprowadza się w ciągu 1 godziny do mieszaniny 8,0 g tlenosiarczku węgla. Następnie po upływie 15 minut dodaje się, w jednej porcji, 23 g 1,3-bromochloropropanu i miesza w ciągu 20 godzin w temperaturze 20°C. Wydzielony olej ekstrahuje się eterem, roztwór eterowy myje rozcieńczonym kwasem solnym, a następnie wodą i suszy, po czym odparowuje eter pod obniżonym ciśnieniem, a oleistą pozostałość destyluje pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 10,6 g 1-/3-n-chloropropylotiokarbonylo/-trans-dekahydrochinoliny w postaci bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia 130–138° przy 0,01 Torr.

60 Według wyżej opisanych sposobów można wytworzyć dalsze dwuazacykloalkany o wzorze 1, wymienione w tablicy I, gdzie podano również ich temperatury wrzenia, jeśli zastosuje się odpowiednie ilości azadwucykloalkanu i halogenku kwasu tiowęglowego o wzorze 3, lub tlenosiarczek węgla i środek alkilujący lub alkenylujący.

Tablica I

Przykład nr	Związek	Temperatura wrzenia w °C
4	1-/allilotiokarbonylo/-cis-dekahydrochinolina	106—110°/0.05 Tor
5	1-/allilotiokarbonylo/-2-metylo-dekahydrochinolina	123—124°/0.01 Tor
6	1-/2-chloroetylotiokarbonylo-trans-dekahydrochinolina	140°/0.1 Tor
7	1-/2-chloroetylotiokarbonylo-cis-dekahydrochinolina	138°/0.08 Tor
8	1-/2-butenyloetiokarbonylo-cis-dekahydrochinolina	139—140°/0.15 Tor
9	1-/2-chloroetylotiokarbonylo-8-metylo-dekahydrochinolina	
10	1-/3-n-chloropropylotiooktahydroindol	142—145°/0.09 Tor
11	1-/allilotiokarbonylo-oktahydroindol	145—155°/0.04 Tor
12	1-/3-n-chloropropylotiooktahydroindol	145—150°/0.1 Tor

Własności chwastobójcze ilustrują niżej podane badania.

Przebieg badania selektywności z wsiewkami roślin testowych. Bezpośrednio po wysianiu test-

wanych roślin do doniczek, powierzchnię ziemi spryskano wodną zawiesiną substancji aktywnej, otrzymaną z 25% proszku do spryskiwania, po czym doniczki utrzymywano w temperaturze 22—25° przy świetle dziennym i względnej wilgotności powietrza 50—70%.

Ocenę wyników uzyskanych przy stosowaniu substancji aktywnych wymienionych w kolumnie I tej tablicy, gdzie A oznacza 3-/etylotiokarbonylo/-3-azadwucyklo[3,2,2]-nonan, znany z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 344 134 przedstawioną w tablicy II przeprowadzono po upływie 28 dni według niżej podanej dziewięciostopniowej skali ocen, gdzie wymieniono

skala ocen: 9 = kontrola, rośliny nieuszkodzone
8—2 narastające uszkodzenia roślin
1 rośliny martwe

Jako rośliny poddane badaniom, zastosowano:

ryż suchy	(Oryza)
ryż w wodzie	(Oryza)
pszenica	(Triticum vulgare)
soja	(Glycine hispida)
bawełna	(Gossypium)
kukurydza	(Zea mais)
rajgras	(Lolium multiflorum)
proso	(Setaria italica)
proso w ryżu	(Echinochloa crus galli)
sucha uprawa	
uprawa w wodzie	
wiechlina	(Poa trivialis)
wyczyńiec polny	(Alopecurus myosuroides)
palusznik krwawy	(Digitaria sanguinalis)

Tablica II

Substancja aktywna według przykładu	Stężenie kg/ha	Rośliny uprawne						Chwasty — trawy						
		ryż na suchej uprawie	ryż w wodzie	pszenica	soja	bawełna	kukurydza	Lolium multifl.	Setaria ital.	Echinochloa crus galli		Poa triv.	Alopecurus myos.	Digitaria sanguin.
										na suchu	w wodzie			
1	8	9	8	8	9	9	9	2	2	1	1	1	2	1
	4	9	8	9	9	9	9	3	2	1	2	1	2	1
	2	9	9	9	9	9	9	8	2	2	2	2	9	1
	1	9	9	9	9	9	9	9	4	2	6	9	9	2
2	8	9	7	8	7	8	8	1	1	1	1	1	1	1
	4	9	8	8	7	9	8	2	1	1	1	1	2	1
	2	9	9	9	9	9	8	7	1	2	2	1	2	1
	1	9	9	9	9	9	9	9	2	2	2	1	7	2
3	8	—	—	8	9	9	9	3	2	1	1	2	2	2
	4	—	—	9	9	9	9	3	2	1	2	2	2	2
	2	8	8	9	9	9	9	3	2	2	3	2	2	3
	1	9	9	9	9	9	9	7	4	5	9	4	4	4

Substan- cja ak- tywna według przykładu	Stęże- nie kg/ha	Rośliny uprawne						Chwasty — trawy						
		ryż na su- chej upra- wie	ryż w wo- dzie	psze- nica	soja	ba- weł- na	kuku- rydza	Lo- lium mul- tifl.	Seta- ria ital.	Echinochloa crus (galli)		Poa triv.	Alo- pecu- rus myos	Digi- taria san- guin.
										na sucho	w wodzie			
4	8	—	—	—	7	7	7	1	1	1	1	1	1	1
	4	—	—	—	8	8	7	1	1	2	1	1	2	1
	2	8	8	—	9	9	8	2	1	3	2	1	2	1
	1	9	9	—	9	9	9	6	1	5	4	2	6	1
A	4	9	9	9	9	9	—	3	3	3	1	4	6	2
	2	9	9	9	9	9	—	9	4	6	7	8	6	3
	1	9	9	9	9	9	—	9	9	7	9	9	9	9

Wyniki podane w tablicy II uwiadcniają wpływ związków według wynalazku na wegetatywny układ magazynowania najrozmaitszych rodzaj ro-
ślin.

II. Hamowanie przyrostu wysokości.

a) Wpływ na trawy. Mieszaninę runi, złożoną z 20% Lolium perenne, 23% Poa pratensis, 10% Festuca ovina i 47% Festuca rubra pielęgnowano w ciągu 4 miesięcy w szalkach wysiewniczych, przycinając run jeden raz w ciągu tygodnia.

Następnie świeżo przyciętą run o wysokości około 1,5 cm potraktowano wodnym lub acetonowo-
wodnym roztworem związku według wynalazku

i uprawę utrzymywano następnie w temperaturze 25° przy 65% wilgotności względnej i naświetlaniu 15000 luksów. Po upływie 4 tygodni oznaczono wpływ substancji według wynalazku na przyrost wysokości badanych traw według następującej skali:

6 = brak oddziaływania, jak w próbie kontrolnej

5 = około 16% zahamowanie przyrostu wysokości

4 = „ 35% „ „ „

3 = „ 50% „ „ „

2 = „ 66% „ „ „

1 = „ 85% „ „ „

35 C = intensywniejsze zielone zabarwienie liści

Tablica III

Sub- stancja aktywna według przy- kładu	Stęże- nie kg/ha	Lolium perenne	Poa pratensis	Festucca rubra	Festuca ovina
1	10	5	3c	6	6
	5	5	6	6	6
2	10	4	1c	4	3c
	5	5	2c	5	3c
3	10	5	4c	5	4
	5	6	4c	5	4
4	10	2	3c	4	3
	5	4'	3c	4	4

B. Wpływ na gatunki zbóż. Pszenicę jara, żyto i owies pielęgnowano w doniczkach wysiewniczych w temperaturze 25°, przy 65% wilgotności względnej i oświetleniu 15000 luksów, po czym rośliny,

po osiągnięciu fazy dwulistnej, potraktowano substancją aktywną środka według wynalazku wprowadzając dokładne ilości związku wymienione ni-
żej w tablicy IV.

Tablica IV

Substancja aktywna według przykładu	Stężenie ppm	Pszenica jara	Zyto	Owies
3	500	5	5	4
	100	6	6	5
4	500	3	3	4
	100	4	4	4

Wymienione w tablicy IV rodzaje zbóż to jest pszenicę jara, żyto i owies w stadium dwulistnym, spryskano wodnym lub acetonowodnym 0,5% roztworem substancji aktywnej, po czym uprawę utrzymywano w cieplarni w temperaturze 25° przy 65% wilgotności względnej i oświetleniu 15000 luk-

sów. Po upływie 21 dni określono wpływ związków na zmniejszenie przyrostu przez pomiar długości międzywęzła. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy V, przy ocenie wyników według wyżej podanej skali.

Tablica V

Substancja aktywna według przykładu	Stężenie ppm	Pszenica jara	Zyto	Owies
2	5000	4	3	3
	1000	5	4	4
3	5000	3	3	3
	1000	5	3	4

W podobny sposób przebadano inne związki według wynalazku, uzyskując podobne wyniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zwłaszcza do zwalczania chwastów i traw w uprawach ryżu, **znamienny tym**, że zawiera substancję aktywną stanowiącą podstawiony azadwucykloalkan o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 2—3 atomach węgla podstawiony chlorem lub ewentualnie rozgałęziony rodnik alkenylowy o 3—4 atomach węgla, R₁ i R₂, każde, oznacza atom wodoru, albo jeden z tych symboli oznacza rodnik metylowy, a drugi oznacza atom wodoru, zaś n oznacza wartość liczbową 1 lub 2, razem z nośnikiem i/lub rozcieńczalnikami i ewentualnie innymi zna-

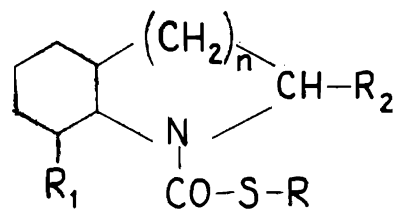
nymi substancjami chwastobójczymi i biologicznie aktywnymi.

35 2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną określoną wzorem 1 zawiera 1-/allilotiokarbonylo/-trans-dekahydrochinolinę.

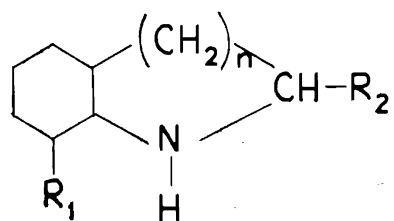
40 3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną określoną wzorem 1, zawiera 1-/3-n-chloropropylotiokarbonylo/-cis-dekahydrochinolinę.

45 4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną określoną wzorem 1, zawiera 1-/3-n-chloropropylotiokarbonylo/-trans-dekahydrochinolinę.

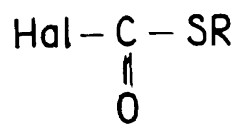
5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję aktywną określoną wzorem 1, zawiera 1-/allilotiokarbonylo/-cis-dekahydrochinolinę.



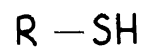
Wzór 1



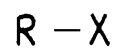
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5